

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-218509

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
C 0 3 C 3/091			C 0 3 C 3/091	
	8/02		8/02	
	8/14		8/14	
G 0 2 F 1/1333			G 0 2 F 1/1333	
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-22795

(22)出願日 平成8年(1996)2月8日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 井口 雄一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 真多 淳二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 正木 孝樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 感光性ペースト

(57)【要約】

【課題】高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を可能にする感光性ペーストを安定して提供する。

【解決手段】無機微粒子と感光性有機成分とリン含有化合物を含むことを特徴とする感光性ペースト。

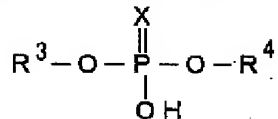
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リン含有化合物、感光性有機成分、無機微粒子を必須成分とする感光性ペースト。

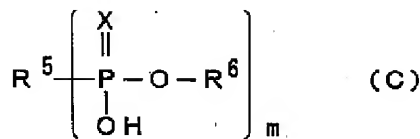
【請求項2】リン含有化合物をペースト中に0.01～10重量%含有することを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項3】リン含有化合物として、分子内にP-OH構造を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項4】リン含有化合物として、下記一般式(A)



【化3】



(R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>：酸素原子を0～4個含有する炭素数1～10の炭化水素基、X：酸素原子または硫黄原子、m：1～4の整数)

【請求項5】リン含有化合物を表面被覆した無機微粒子を用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項6】無機微粒子の50重量%以上にガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項7】ガラス微粒子として、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が350～600℃のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項6の感光性ペースト。

【請求項8】ガラス微粒子として、平均屈折率1.50～1.65のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項6の感光性ペースト。

【請求項9】ガラス微粒子として、酸化ビスマスもしくは酸化鉛を10～50重量%含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項6の感光性ペースト。

【請求項10】ガラス微粒子として、アルカリ金属酸化物を3～20重量%含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項6の感光性ペースト。

【請求項11】ガラス微粒子が、酸化物換算表記で

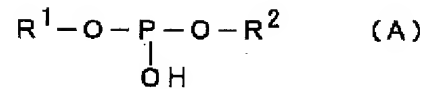
SiO <sub>2</sub>	5～50重量%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～50重量%
BaO	1～25重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1～10重量%

の成分を含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項6の感光性ペースト。

【請求項12】ガラス微粒子として、平均粒径が1～10μmのガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項

～(C)で表される化合物を用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【化1】



【化2】

(B)

6の感光性ペースト。

【請求項13】感光性有機成分として、カルボキシル基を持つ重量平均分子量300～10万のポリマーを用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項14】感光性有機成分として、炭素-炭素二重結合を持つ重量平均分子量300～10万のポリマーを用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項15】有機染料からなる紫外線吸光剤を0.05～5重量%含有することを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項16】プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイに用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項17】プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁形成に用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な感光性ペーストに関する。本発明の感光性ペーストは、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとする各種のディスプレイ、回路材料等のパターン加工に用いられる。

【0002】

【従来の技術】近年、回路材料やディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、コンピュータのCPU等に用いるグリーンシートやプラズマディスプレイパネルの隔壁形成には、高精度であることと共に、高アスペクト比のパターン加工が可能な材料が望まれている。

【0003】従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるペーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながらスクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないとい

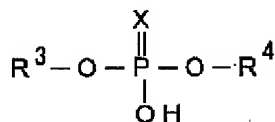
う欠点があった。

【0004】この問題を改良する方法として、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術に形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られないために、例えば80 $\mu$ mを越えるような厚みのものをパターン加工する場合、複数回の加工工程（スクリーン印刷・露光・現像）を必要とするため、工程が長くなる欠点があった。

【0005】また、特開平2-165538号公報では、感光性ペーストを転写紙上にコーティングした後、転写フィルムをガラス基板上に転写して隔壁を形成する方法が、特開平3-57138号公報では、フォトレジスト層の溝に誘電体ペーストを充填して隔壁を形成する方法がそれぞれ提案されている。また特開平4-109536号公報では、感光性有機フィルムを用いて隔壁を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、転写フィルムやフォトレジストあるいは有機フィルムを必要とするために工程が増えるという問題点があった。また、高精細度や高アスペクト比を有する隔壁を得るには至っていない。

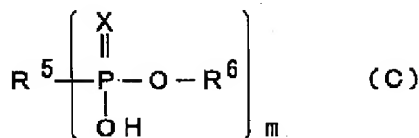
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは高アスペクト比かつ高精度のパターン加工性を可能にする感光性ペーストを鋭意検討したが、用いる無機微粒子の種類に



(B)

【化6】



(C)

( $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  : 酸素原子を0~4個含有する炭素数1~10の炭化水素基、X : 酸素原子または硫黄原子、m : 1~4の整数) が好ましく、具体例としては次に示す化合物をあげられる。

【0011】亜リン酸ジブチル、亜リン酸ブチル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸メチル、亜リン酸プロピル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸フェニル、亜リン酸イソプロピル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸nブチル-2-エチルヘキシルなどの亜リン酸モノアルキル(C1~10)エステル類、亜リン酸ジアルキル(C1~10)エステル類、リン酸ジブチ

ル、リン酸ブチル、リン酸ジメチル、リン酸メチル、リン酸プロピル、リン酸ジプロピル、リン酸ジフェニル、リン酸フェニル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸nブチル-2-エチルヘキシルなどのリン酸モノアルキル(C1~10)エステル類、リン酸ジアルキル(C1~10)エステル類、リン酸化脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル類、前述のリン酸エステル類の酸素を硫黄に置換したチオリン酸化合物などがあげられる。また、亜リン酸アルキルエステルやリン酸アルキルエステルのアルキル部分にアクリル基やメタクリル基、ビニル基などの不飽和基を有する化合物を用いても良い。さらに、ホスホン酸基やホスフィン酸基を有する化合物を用いても良い。

よって是有機成分と反応することによって、ゲル化が進行し、ペーストが増粘によって使用できなくなる場合がある。

【0007】本発明は、このような感光性ペーストのゲル化を抑制し、安定に使用でき、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工性を可能にする感光性ペーストを得ることにある。

【0008】

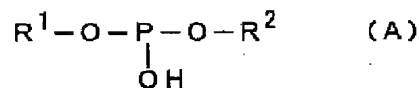
【課題を解決するための手段】本発明の目的は、無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペースト中にリン化合物を導入することを特徴とする感光性ペーストにより達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いるリン含有化合物とは、リンを分子内に5~80重量%含有する化合物のことであり、このリン化合物をペースト中に添加することによって、ポットライフの長い感光性ペーストを得ることができる。リン含有化合物は分子内にP-OH基を持つ化合物であれば効果がある。

【0010】特に、一般式(A)、(B)、(C)に示される化合物

【化4】



【化5】

【化4】

【0012】分子内にP-OH結合の占める比率が大きいほどゲル化防止効果が高めることができるので、分子内のリン含有率が5重量%以上の化合物が好ましい。

【0013】より好ましい化合物として、ヒドロキシエチレンジホスホン酸に代表されるアルキルジホスホン

酸などのように、リン酸基や亜リン酸基を分子内に2つ以上持つ化合物を用いることができる。

【0014】これらリン化合物の添加量は、ペースト中に0.01～10重量%、より好ましくは、0.05～1重量%にすることによって、感光性や基板面との密着性に影響が少ない良好なペーストを得ることができる。

【0015】添加方法としては、ペースト中に溶解する方法、溶媒に溶解した後にペーストと混合する方法、ガラス微粒子などの無機微粒子の表面に処理する方法等を用いることができる。表面に処理する場合の具体的な方法は、有機溶媒や水などの液体中にリン化合物を溶解した後、溶媒を留去する方法を用いることができる。

【0016】溶媒としては酢酸メチル、酢酸エチル、メタノール、エタノールを用いることが望ましい。溶媒を留去した後、50～200℃で12時間以上加熱処理を施すとより好ましい。

【0017】本発明の感光性ペーストは上記のリン化合物で表面処理した無機微粒子を50重量%以上含むことが好ましい。

【0018】本発明における無機微粒子とは、一般的に電子材料に用いられる、ガラスや金属（金、白金、銀、銅、ニッケル、アルミ、パラジウム、タングステン、酸化ルテニウム等）の微粒子であり、本発明において特に有用となるのは、ガラス微粒子である。無機微粒子の50重量%以上にガラス微粒子を用いることが好ましい。

【0019】ガラス微粒子としては、公知のものであれば、特に限定はないが、

SiO <sub>2</sub>	3～60重量%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3～60重量%
BaO	1～25重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1～10重量%

の組成範囲を有するガラスを用いることが好ましい。

【0020】また、ガラス粉末中に、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを含有することができるが、その量は0～20重量%であることが好ましい。

【0021】ガラス粉末中の組成としては、SiO<sub>2</sub>は3～60重量%の範囲で配合することが好ましく、3重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、またガラス基板と熱膨張係数のミスマッチが起こり、所望の値から外れる。また60重量%以下にすることによって、熱軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。

【0022】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は3～60重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。また、60重量%を越えるとガラスの安定性が低下する。

【0023】BaOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することで、安定したガラス粉末を得ることができる。

【0024】ZnOは30重量%以下の範囲で配合する

ことが好ましい。30重量%を越えると、ガラス基板上に焼付けする温度が低くなり過ぎて制御できなくなり、また絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

【0025】上記において使用されるガラス粉末粒子径は、作製しようとするパターン形状を考慮して選ばれるが、50重量%粒子径が0.1～10μmが好ましい。

【0026】また、発明者らは、ガラス微粒子として、形状が球状であるガラス微粒子を用いることによって、高アスペクト比のパターンニングが可能であることを見いだした。

【0027】この場合に用いるガラス微粒子としては、50重量%粒子径が1.0～7μm、10重量%粒子径が0.4～2μm、90重量%粒子径が4～10μm、比表面積0.2～3.0m<sup>2</sup>/gのガラス微粒子が適している。さらに、球形率80個数%以上のガラス微粒子を50重量%以上用いることが好ましい。ガラス微粒子の球形率は、電子顕微鏡などで粒子を観察し、球形状（楕球や卵形状も含む）の粒子の数の割合で評価する。

【0028】ガラス基板上にパターン加工を行う場合に用いるガラス微粒子のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、350～600℃であるのが好ましい。このような温度特性を有するガラス粉末は、酸化鉛、酸化ビスマス、アルカリ金属酸化物を導入することによって得られるが、このような成分を含有する場合に、本発明は特に有効になる。

【0029】Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbOを合計量で10～50重量%含有することで、温度特性を制御しやすくなる利点がある。

【0030】また、Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oなどの酸化物金属を添加してもよいが、20重量%以下にすることが耐水性の点で好ましい。ただし、これらのアルカリ金属酸化物を3～15重量%添加することによって、軟化温度、屈折率、熱膨張係数の制御が容易になる利点がある。

【0031】Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合計量で5～25重量%含有し、かつ、アルカリ金属酸化物を3～10重量%含有することで、軟化温度、屈折率、熱膨張係数、電氣的安定性に優れたガラスを得ることができる。このようなガラスは従来からゲル化が起こりやすく、感光性ペーストには用いられなかったが、本発明によって、用いることができるようになった。

【0032】また、ガラス粉末として、水銀ランプのg線(436nm)における屈折率が1.50～1.65のものを用いることによって、有機成分の屈折率と整合させることができ、光散乱抑制による高精度のパターン加工が可能になる。

【0033】本発明において使用される感光性有機成分とは、ペースト中の感光性を有する化合物を含む有機成分（ペーストから無機成分を除いた部分）のことであ

る。

【0034】感光性有機成分には、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれる反応性成分、および、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0035】本発明に用いる感光性ペーストに関しては、反応性成分の含有率が感光性有機成分中の10重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。さらには、30重量%以上であることが好ましい。

【0036】反応性成分としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、

(1) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの

(2) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの

(3) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの

等がある。また、光可溶型のものとしては、

(4) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの

(5) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0037】本発明において用いる反応性成分は、上記のすべてのものを用いることができるものの、(1)が最も簡便な感光性ペーストである。

【0038】この場合用いる反応性モノマーとしては、炭素-炭素不飽和結合を持つ化合物で、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレ

ート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレートおよび上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0039】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。これら以外に、不飽和カルボン酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0040】一方、感光性オリゴマーや感光性ポリマーとしては、前述の反応性モノマーや、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環を有するメタクリレートモノマーもしくはアクリレートモノマー、具体的には、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、チオフェノール(メタ)アクリレート、ベンジルメルカプタン(メタ)アクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、1~5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、塩素化 $\alpha$ -メチルスチレン、臭素化 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンのうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。

【0041】重合する際に、これらのモノマーの含有率が10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上に

なるように、他の反応性のモノマーを共重合することができる。共重合するモノマーとしては、前述の炭素-炭素不飽和結合を持つ化合物を用いることができる。

【0042】また、不飽和カルボン酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。特に、本発明は有機成分中にカルボキシル基を持つポリマーを用いた場合に有効である。

【0043】こうして得られた側鎖にカルボキシル基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満、もしくは、180を越えると現像許容幅が狭くなり、高精細なパターンが得られにくい。

【0044】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を付与することができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0045】このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0046】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、イソクロトン酸グリシジルエーテルなどがあげられる。

【0047】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05~1モル当量付加させることが好ましい。

【0048】本発明において用いられる感光性ペースト中に、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0049】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-

メタクリル酸エステル重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0050】光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*tert*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジル-2-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 $\beta$ -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、反応性成分にに対し、0.05~10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1~5重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0051】有機染料からなる紫外線吸光剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い吸光剤を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸光剤としては有機系染料からなるも

のが用いられ、中でも350～450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、p-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。有機染料の添加量は0.05～5重量部が好ましい。0.05重量%以下では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、5重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.15～1重量%である。有機染料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げると、有機染料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、次に該有機溶媒中にガラス粉末を混合後、乾燥することによってできる。この方法によってガラス粉末の個々の粉末表面に有機の膜をコートしたいわゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【0052】増感剤は、高感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は反応性成分に対して通常0.05～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくな

りすぎるおそれがある。

【0053】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-ト-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-ト-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、感光性ペースト中に、通常、0.001～1重量%である。

【0054】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0055】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2,6-ジ-ト-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-ト-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-ト-ブチルフェノール)、4,4-ビス-(3-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-ト-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-ト-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、添加量は、ペースト中に、通常、0.001～1重量%である。

【0056】本発明の感光性ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0057】ペーストを作成する際、ガラス微粒子の金属酸化物が有機成分と反応して増粘するという問題があるが、これを防ぐためにゲル化防止剤を混入することが望ましい。

【0058】感光性ペーストは、通常、無機微粒子、紫外線吸光剤、感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、ガラスフリットおよび溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。ペーストの粘度は無機微粒



子、増粘剤、有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は200～20万cps（センチ・ポイズ）が好ましい。

【0059】次に、感光性ペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0060】ガラス基板もしくはセラミックスの基板の上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター等公知の方法を用いることが出来る。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【0061】ここでペーストをガラス基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリスー（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後、80～140℃で10～60分間乾燥する事によって表面処理ができる。

【0062】塗布した上から、フォトマスクを用いて、マスク露光する。用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。この際使用される活性光源は、たとえば、近紫外線、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、5～100mW/cm<sup>2</sup>の出力の超高圧水銀灯を用いて1～30分間露光を行なう。

【0063】感光性ペーストを塗布した後に、その表面に酸素遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。酸素遮蔽膜の一例としては、PVAの膜が挙げられる。PVA膜の形成方法は濃度が0.5～5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後に70～90℃で10～60分間乾燥

する。好ましいPVAの溶液濃度は、1～3重量%である。この範囲にあると感度が一層向上する。PVA塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち反応性成分が光反応する際に、空気中の酸素があると光硬化の感度を妨害すると考えられるが、PVAの膜があると余分な酸素を遮断できるので露光時に感度が向上するので好ましい。PVA以外に水溶性で、透明なポリマー例えばセルロース系のメチルセルロースなども使用できる。

【0064】露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、公知のアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

【0065】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や温度はペーストや基板の種類によって異なるが、通常は空気中もしくは窒素雰囲気中で焼成する。焼成温度は400～1000℃で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合や無機微粒子として銀を用いた場合は、520～610℃の温度で10～60分間保持して焼成を行う。

【0066】また、以上の工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50～300℃加熱工程を導入しても良い。

【0067】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度(%)は重量%である。

【0068】実施例は、ガラス微粒子および感光性有機成分からなる感光性ペーストを作成した。作成手順は、まず、感光性有機成分の各成分を80℃に加熱しながら溶解し、その後、無機微粒子を添加し、混練機で混練することによって、ペーストを作成した。

【0069】次に、30cm角のソーダガラス基板上に、ドクターブレードを用いて130μmの塗布厚みになるように塗布を行った後、80℃で30分乾燥した。ただし、ペーストによってはゲル化して塗布ができなく



なるものがあった。そこで、塗布できる状態にあるか否かを1日後、3日後、7日後に評価した。塗布が可能であった物については以下の方法によって露光、現像を行った。

【0070】次に、プラズマディスプレイ用隔壁に用いるストライプ状のマスクを用いて露光を行った。マスクは、ピッチ220 $\mu$ m、線幅60 $\mu$ m、ストライプ状のパターン形成が可能になるように設計したクロムマスクである。露光は、50mW/cm<sup>2</sup>の出力の超高压水銀灯で紫外線露光を行った。

【0071】その後、モノエタノールアミンの1%水溶液に浸漬して、現像を行った。さらに、得られたガラス基板を120℃で1時間乾燥した後、560℃15分で焼成を行った。

【0072】パターン加工性の評価は、パターン形状(線幅50 $\mu$ m×高さ100 $\mu$ m、ピッチ220 $\mu$ mが

ターゲット)を電子顕微鏡観察によって観察した。

【0073】本実施例の感光性ペーストの組成を示す。

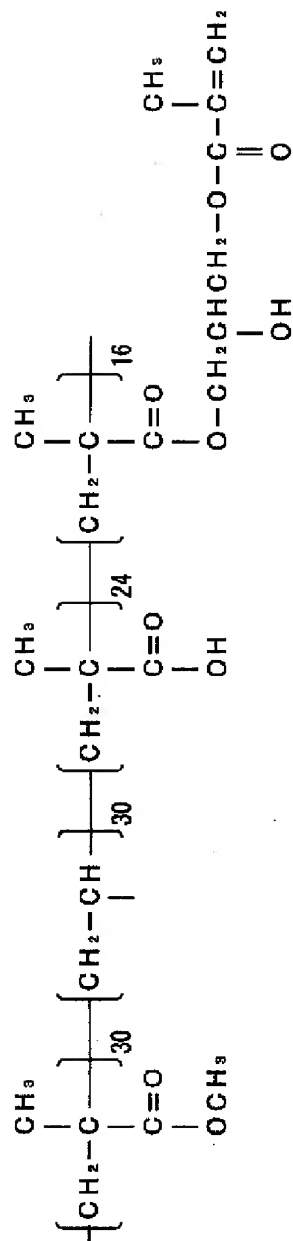
ガラス微粒子	: 下記参照	80.0重量部
感光性モノマー	: TMPTA	9.0重量部
感光性ポリマー	: ポリマー1	13.3重量部
光重合開始剤	: MTPMP	2.0重量部
紫外線吸光剤	: スダシ	0.1重量部
増感剤	: DET	2.0重量部
増感助剤	: EPA	1.0重量部
有機溶媒	: $\gamma$ -BL	21.7重量部

【0074】表中の略称に関して、次に示す。

【0075】(ポリマー構造中の数字は、それぞれのモノマーの構成モル比を示す)

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート  
ポリマー1:

【化7】



MTPMP : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-  
 -メルホリノプロパン-1

スダン : アゾ系染料、 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$

DET : 2,4-ジエチルチオキサントン

EPA : p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

DBP : ジブチルフタレート

$\gamma$ -BL :  $\gamma$ -ブチロラクトン

ゲル化防止剤に関しては、実施例1～8ではイソプロピルアルコールに溶解した後、50℃で減圧下留去した後、80℃で5時間加熱を行い、無機微粒子にゲル化防止剤をコーティングした。実施例9では、表面コーティングではなく、ペースト中に溶解して用いた。

【0076】本実施例中、実施例1～5と比較例1はガラス1、実施例6～9と比較例2はガラス2を用いた。

【0077】

ガラス1	$\text{B}_2\text{O}_3$	: 37重量%
	$\text{B}_2\text{O}_3$	: 14重量%
	$\text{SiO}_2$	: 17重量%
	$\text{ZnO}$	: 16重量%
	$\text{BaO}$	: 8重量%
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 4重量%
	$\text{Na}_2\text{O}$	: 4重量%

球形率85個数%、屈折率1.73、50重量%平均粒

径3.2 $\mu$ m

ガラス2     $\text{Bi}_2\text{O}_3$     : 37重量%  
                $\text{B}_2\text{O}_3$     : 14重量%  
                $\text{SiO}_2$     : 17重量%  
                $\text{ZnO}$      : 16重量%  
                $\text{BaO}$      : 8重量%  
                $\text{Al}_2\text{O}_3$     : 4重量%  
                $\text{Na}_2\text{O}$     : 4重量%

径3.3 $\mu$ m

【表1】

球形率88個数%、屈折率1.58、50重量%平均粒

表 1

	ゲル化防止剤	使用量	3日後	7日後	14日後
実施例1	DBPO	0.5%	○	○	△
実施例2	DBP	0.2%	○	△	×
実施例3	DBP	0.5%	○	○	○
実施例4	HEDP	0.1%	○	○	○
実施例5	HEDP	0.2%	○	○	○
実施例6	HEDP	0.01%	○	△	△
実施例7	HEDP	0.1%	○	○	○
実施例8	HEDP	0.5%	○	○	○
実施例9	MEP	3.5%	○	○	△
比較例1	使用せず		×	×	○
比較例2	使用せず		×	×	×

○：良好なパターンが得られるペーストの状態であった。

△：塗布は可能であったが、現像不良のために良好なパターンが得られないペーストの状態であった。

×：ペーストの塗布が不可能な状態であった。

DBPO：リン酸ジブチル

DBP：亜リン酸ジブチル

HEDP：ヒドロキシエチレンジホスホン酸

MEP：リン酸メタクリロイルエチルエステル

【0078】

【発明の効果】本発明のゲル化防止剤によって、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工が可能な感光性ペーストが安定に使用できるようになる。これによって、ディスプレイ、回路材料等の厚膜、高精度のパターン加工

が可能になり、精細性の向上、工程の簡略化が可能になる。

【0079】特に、簡便に高精度のプラズマディスプレイパネルの隔壁を形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H05K 1/09

識別記号

片内整理番号

FI

H05K 1/09

技術表示箇所

D